

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(54) RUBBER COMPOSITION FOR TIRE TREAD

(11) 63-112648 (A) (43) 17.5.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 61-258899 (22) 30.10.1986
 (71) SUMITOMO CHEM CO LTD(1) (72) HIROMI TAKAO(4)
 (51) Int. Cl.⁴ C08L53/02//B60C1/00

PURPOSE: To improve characteristics as the rubber for tire tread, by using a block copolymer composed of two blocks having an arom. vinyl compd. content within a specified range and a 1,2-bonded conjugated diene unit content within a specified range as a rubber component.

CONSTITUTION: This rubber compsn. is formed from a rubber component contg. at least 20wt% copolymer composed of blocks A and B meeting the requirements (a)~(e) as follows: (a): block A is a copolymer block which has an arom. vinyl compd. content of not more than 5wt% and a 1,2-bonded conjugated diene unit content of not less than 10wt% (b): block B is a copolymer block which has an arom. vinyl compd. content of 25~50wt% and a 1,2-bonded conjugated diene unit content of not less than 10wt%; (C) the content of the block A is 20~80wt%; (d) the content of an arom. vinyl compd. content if 5~30wt% and that of a 1,2-bonded conjugated diene unit is 20~60wt%, and (d): said copolymer is a branched block copolymer wherein at least 40wt% of its high-molecular chain is modified with a diester of a dicarboxylic acid.

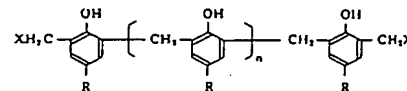
claim 4

(54) DYNAMICALLY VULCANIZED HYDROGENATED BLOCK COPOLYMER COMPOSITION

(11) 63-112649 (A) (43) 17.5.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 61-256884 (22) 30.10.1986
 (71) ASAHI CHEM IND CO LTD (72) YOSHIKUNI AKIYAMA(1)
 (51) Int. Cl.⁴ C08L53/02, C08L23/16, C08L53/02, C08L61/10

PURPOSE: To provide the title compsn. which has excellent flexibility, heat-resistant creep performance, mechanical strengths and rubber elasticity under high-temperature conditions and oil resistance comparable to that of chloroprene, by dynamically vulcanizing a specified hydrogenated block copolymer.

CONSTITUTION: The title compsn. is obtd. by blending 100pts. (by weight; the same applies hereinbelow) hydrogenated block copolymer compsn. consisting of 100pts. hydrogenated block copolymer(A) obtd. by hydrogenating a block copolymer consisting of a polymer block mainly composed of an arom. vinyl compd. and a polymer block mainly composed of a conjugated diene compd., 20~500pts. softener (B) for non-aromatic rubber, 20~50pts. polyolefin resin (C) and 5~150pts. olefin copolymer rubber (D) with 0.5~30pts. reactive alkylphenol/formaldehyde resin (E) of the formula (where n is 2~5; X is hydroxyl or halogen; R is a 1~20C hydrocarbon group) and kneading the mixture with heating. The compsn. is highly flexible, has excellent rubber elasticity (compression set) under high-temperature conditions, high-temperature creep performance, mechanical strengths and moldability and oil resistance comparable to that of chloroprene and can be used as a material for various molded forms.

**(54) PRODUCTION OF IMPROVED PHENOLIC RESIN**

(11) 63-112651 (A) (43) 17.5.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 61-257886 (22) 29.10.1986
 (71) ASAHI DENKA KOGYO K.K. (72) GORO SOMA(2)
 (51) Int. Cl.⁴ C08L61/06, C08K5/53

PURPOSE: To produce a resin which is of good quality and has excellent processability and high heat resistance without causing lowering in other properties, a by adding a specified phosphorus compd. as a flame retarder in producing a phenolic resin.

CONSTITUTION: In producing a phenolic resin, an aminomethylphosphonic acid derivative having a reduced number of hydroxyl groups, introduced phenyl groups and an increased MW, obtd. by reacting diethyl N,N-bis(2-hydroxyethyl) aminomethylphosphonate (A) with an arom. diisocyanate (B), is used as a flame retarder. The compd. A has been conventionally added to obtain flame-retarded phenolic resins. However, the effect obtd. thereby is insufficient. By adding the compd. obtd. by reacting the compd. A with the compd. B, heat resistance can be improved without causing lowering in other properties.

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開昭 63-112648

(43) 【公開日】 昭和 63 年 (1988) 5 月 17 日

(54) 【発明の名称】 タイヤトレッド用ゴム組成物

(51) 【国際特許分類第 5 版】

C08L 53/02 LLY

B60C 1/00

【審査請求】 有

【全頁数】 10

(21) 【出願番号】 特願昭 61-258899

(22) 【出願日】 昭和 61 年 (1986) 10 月 30 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 000209

【氏名】 住友化学工業 (株)

(71) 【出願人】

【識別番号】 358101

【氏名】 住友ゴム工業 (株)

(72) 【発明者】

【氏名】 高尾 宏美

(72) 【発明者】

【氏名】 吉田 誠志

(72) 【発明者】

【氏名】 今井 昭夫

(72) 【発明者】

【氏名】 辻 光慈

(72) 【発明者】

【氏名】 齊藤 祐一

(57) 【要約】

〔目的〕 特定の範囲に限定された芳香族ビニル化合物含量及び共役ジエン部の 1, 2 結合含量を有する 2 つのブロックからなるブロック共重合体を主たるゴム成分として用いることにより, タイヤトレッド用ゴムとしての特性の向上を図る。

〔構成〕 このゴム組成物は下記 a ~ e の各要件に適合する A 及び B ブロックからなる共重合体を少なくとも 20 重量%含むゴム成分から形成される。(

a) A ブロックを, 芳香族ビニル化合物含量が 5 重量%以下, 共役ジエン部の 1, 2 結合含量が 10 重量%以上であるような共重合体ブロックとする。

(b) B ブロックを, 芳香族ビニル化合物含量が 25 ~ 50 重量%, 共役ジエン部の 1, 2 結合含量が 10 重量%以上であるような共重合体ブロックとする。

(c) A ブロックの含有率が 20 ~ 80 重量%。(d) 芳香族ビニル

化合物含量が 5 ~ 30 重量%, 共役ジエン部の 1, 2 結合含量が 20 ~ 60 重量%。(e) その高分子鎖の 40 重量%以上がジカルボン酸ジエステルに

よつて変性された分岐状ブロック共重合体である。

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭63-112648

⑫ Int.Cl.⁴
C 08 L 53/02
B 60 C 1/00

識別記号

LLY

庁内整理番号

6681-4J
7634-3D

⑬ 公開 昭和63年(1988)5月17日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 タイヤトレッド用ゴム組成物

⑮ 特 願 昭61-258899

⑯ 出 願 昭61(1986)10月30日

⑰ 発 明 者	高 尾	宏 美	千葉県市原市姉崎海岸5の1	住友化学工業株式会社内
⑰ 発 明 者	吉 田	誠 志	千葉県市原市姉崎海岸5の1	住友化学工業株式会社内
⑰ 発 明 者	今 井	昭 夫	千葉県市原市姉崎海岸5の1	住友化学工業株式会社内
⑰ 発 明 者	辻	光 慈	千葉県市原市姉崎海岸5の1	住友化学工業株式会社内
⑰ 発 明 者	齊 藤	祐 一	兵庫県神戸市東灘区本庄町1-4-5-404	
⑰ 出 願 人	住友化学工業株式会社		大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地	
⑰ 出 願 人	住友ゴム工業株式会社		兵庫県神戸市中央区筒井町1丁目1番1号	
⑰ 代 理 人	弁理士 諸石 光澤		外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

タイヤトレッド用ゴム組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 炭化水素溶液中、有機リチウム開始剤を用いて、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物とを共重合して得られるAブロック及びBブロックからなる共重合体であって、該ブロック共重合体が

(A) Aブロックを、芳香族ビニル化合物含有量が5重量%以下、共役ジエン部の1,2結合含有量が10重量%以上であるような共重合体ブロックとし、

(B) Bブロックを、芳香族ビニル化合物含有量が25～50重量%、共役ジエン部の1,2結合含有量が10重量%以上であるような共重合体ブロックとして、

(C) Aブロックの含有率が20～80重量%、

(D) 芳香族ビニル化合物含有量が5～30重量

%、共役ジエン部の1,2結合含有量が20～60重量%であり、且つ、

(E) その高分子鎖の40重量%以上がジカルボン酸ジエステルによって変性された分岐状ブロック共重合体であり、

該ブロック共重合体を少なくとも20重量%含むゴム成分からなることを特徴とするタイヤトレッド用ゴム組成物。

(2)(A) Aブロックが、共役ジエン部の1,2結合含有量が10～60重量%の共役ジエン単独重合体ブロックであり、

(B) Bブロックが、芳香族ビニル化合物含有量が30～45重量%、共役ジエン部の1,2結合含有量が10～60重量%である特許請求の範囲第1項記載のゴム組成物。

(3)(E) ジカルボン酸ジエステルが、アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジ-n-ブチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジ-n-ブチル、マレイン酸ジ-n-オクチルから

選ばれろいづれか一種の化合物、もしくは二種以上の化合物の混合物である特許請求の範囲第1項記載のゴム組成物。

- (4) 芳香族ビニル化合物がスチレンであり、共役ジエンが1,3-ブタジエンである特許請求の範囲第1項記載のゴム組成物。

- (5) ブロック共重合体の100℃におけるムーニー粘度が20～150である特許請求の範囲第1項記載のゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、自動車タイヤのトレッド用のゴム組成物、特に湿潤路面の把握力、転がり抵抗性及び雪氷路面の把握力に優れた低燃費タイヤのトレッド用のゴム組成物に関するものである。

<従来の技術>

近年自動車に対する省燃費要請は益々高まってきたが、中でもタイヤの特性が省燃費化に対して重要な影響を及ぼし、その改善が強く望まれてきた。

抵抗性能を兼ね備えた上に更に優れた加工性を示すことを見出して先に特許出願を行なった(特開昭58-168611号)。

更に、同様に低燃費タイヤのトレッド用途に適するゴム組成物として、特開昭59-4633号、特開昭59-4634号、特開昭59-36144号等が本発明者等により提案されており、これらはいずれも特定の構造、分子量分布を有するビニル芳香族化合物とブタジエンとの共重合体、又は混合物を主たるゴム成分とする組成物であり、高い耐ウエットスキッド性能と優れた転動抵抗性能を兼ね備えた上に、更に優れた加工性及びタイヤ成型時の優れた実用成型加工性をも具備した組成物である。

また最近では、寒冷地におけるスパイクタイヤによる粉じん公害がクローズアップされてきたことや、夏タイヤとスノータイヤ、もしくはスパイクタイヤとの交換の手間の問題等から、年間を通して交換せずに走行できるタイヤが強く求められるようになって来た。

特開昭63-112648 (2)

タイヤに要求される特性としては主に耐摩耗性、耐ウエットスキッド性、低発熱性、耐屈曲性、耐チッピング性、耐グリーブクラッキング性などがあるが各種物性がバランス良く具備される必要がある。特に省資源、省エネルギーという観点からはエネルギーロスが小さく、転動抵抗の小さいことが重要である。

これらの諸物性の中、操縦安定性の為の高い耐ウエットスキッド性と省燃費の為の低い転動抵抗性が特に重要な特性であるが、従来の知見からはこの両特性は相反する特性と認識されていた。

本発明者等は、従来、二律背反すると考えられていた耐ウエットスキッド性と転動抵抗性についての基礎的な検討を進める一方、実用上、タイヤ製造に際して要求される混練加工性、ロール加工性、押出加工性等の加工性に秀れた重合体の構造及びかかる重合体の製造方法について検討を行ない、特定の構造を有する分岐重合体が高い耐ウエットスキッド性能と優れた転動

これらのタイヤに使用されるトレッドゴムには、高い耐ウエットスキッド性能と優れた転動抵抗性能に加え、優れた雪氷路面の把握力(耐アイススキッド性能)が求められる。雪氷路面の把握力を向上させるためには、低温でのゴムの硬さを柔らかくすればよいことが従来より知られているが、これらの特性を同時に満足させることは困難な事である。

例えば、通常の乳化重合SBRを主体としたゴム組成物においては、耐ウエットスキッド性能は良好であるが、エネルギーロスが大きく、転動抵抗性能に劣り、耐アイススキッド性能も充分ではない。

また、天然ゴム、ポリイソブレンゴム、高シス1,4ポリブタジエンゴム等、ガラス転移温度(Tg)の低いゴム成分を用いた組成物は、転動抵抗性能や耐アイススキッド性能に優れるものの、耐ウエットスキッド性能に劣る。

更に、前述の特開昭58-168611号、特開昭59-4633号、特開昭59-4634号、特開昭59-

36144号等は、高い耐ウェットスキッド性能と優れた転動抵抗性能を兼ね備えてはいるものの、その比較的高いTgの故に、低温にて急激にゴムの硬度が上昇し、耐アイススキッド性能が満足できるレベルにはなかった。

本発明者によらない例として、例えば特開昭57-102912号、特開昭57-108142号においては有機リチウム開始剤を用いたステレン、ブタジエン共重合体であって、結合ステレン含量、ブタジエン部のビニル含量の異なる2つのブロックを有するゴムもしくはそれを含む組成物が開示されている。

しかしながら、これらの例においては、ゴムの形態が直鎖状であり、耐ウェットスキッド性能と転動抵抗性能のバランスは良好ではあるものの、耐アイススキッド性能は満足するレベルとは言えない。

更に、特開昭57-165445号、特開昭57-200439号、特開昭60-192739号においても、2つの異なるブロックを有する分岐状ステレン-

特開昭63-112648 (3)

ブタジエンブロック共重合体を含むゴム組成物が開示されており、比較的良好な耐アイススキッド性能を達成し得るものであるが、実用上、未だ要求されているレベルを満足するに至っていない。

また、上記の相反する特性をできるだけ調和すべく、異種ポリマー同志をブレンドする試みも行なわれてきたが、ある程度の改良を図ることはできても、要求されている性能を達成し得ていないのが現状であり、当業界では更に改良が求められている。

<発明が解決しようとする問題点>

かかる現状に鑑み、本発明は、従来のトレッド用ゴム組成物が耐アイススキッド性能において満足するレベルに達していない欠点を改善するものである。即ち、耐ウェットスキッド性能、転動抵抗性能及び耐アイススキッド性能が総合的に改善され、更に加工性の優れた低燃費タイヤトレッド用のゴム組成物を提供することを目的とするものである。

<問題点を解決するための手段>

本発明者らは、炭化水素溶液中有機リチウム開始剤を用いて得られる、芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物共重合体において、更に耐ウェットスキッド性能、転動抵抗性能及び耐アイススキッド性能を改良すべく、鋭意検討を行ってきた。

その結果、特定の範囲に限定された芳香族ビニル化合物含量及び共役ジエン部の1,2結合含量を有する2つのブロックからなるブロック共重合体であって、且つ、その高分子鎖の一定割合以上の部分が特定の分岐剤によって変性された分岐状ブロック共重合体を主たるゴム成分として用いたゴム組成物を使用すれば耐ウェットスキッド性能、転動抵抗性能、及び耐アイススキッド性能が総合的に改善され、且つ、加工性にも優れることを見出し、本発明に到達した。

即ち本発明は、

炭化水素溶液中、有機リチウム開始剤を用いて、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物と

を共重合して得られる、Aブロック及びBブロックからなるブロック共重合体であって、該ブロック共重合体が、

- (A) Aブロックを、芳香族ビニル化合物含有量が5重量%以下、共役ジエン部の1,2結合含有量が10重量%以上であるような共重合体ブロックとし、
- (B) Bブロックを、芳香族ビニル化合物含有量が25～50重量%、共役ジエン部の1,2結合含有量が10重量%以上であるような共重合体ブロックとして、
- (C) Aブロックの含有率が20～80重量%、
- (D) 芳香族ビニル化合物含有量が5～30重量%、共役ジエン部の1,2結合含有量が20～60重量%であり、且つ、
- (E) その高分子鎖の40重量%以上がジカルボン酸ジエステルによって変性された分岐状ブロック共重合体であり、

該ブロック共重合体を少なくとも20重量%含むゴム成分からなることを特徴とするタイヤトレ

ド用ゴム組成物に関するものである。

本発明におけるブロック共重合体は、特開昭57-102912号、特開昭57-108142号、特開昭57-165445号、特開昭57-200439号、特開昭60-192739号等にて開示されている共重合体と比べて、ブロック部の限定条件、もしくは分枝剤が異なっており、その結果として転動抵抗性、耐アイススキッド性能及び耐ウェットスキッド性能の総合的なバランスにおいて優れているものとなっている。

本発明におけるこの優れた特性は、ブロック共重合体のAブロックにおける芳香族ビニル化合物含有量を5重量%以下とし、Bブロックにおける芳香族ビニル化合物含有量を25～50重量%とするが如く、2つのブロックの芳香族ビニル化合物含有量が異なり、且つ、そのブロック共重合体の高分子鎖の40重量%以上をジカルボン酸ジエステルにより変性せしめることにより実現される。

本発明のブロック共重合体においては、

本発明のブロック共重合体において、(C) Aブロックの含有率は20～80重量%の範囲である。好ましくは、40～80重量%であり、それ以外の範囲では本発明の目的とする特性が得られない。

本発明のブロック共重合体において、(D) ブロック共重合体全体としての芳香族ビニル化合物含有量は5～30重量%、更に好ましくは10～25重量%である。芳香族ビニル化合物含有量が5重量%未満であると、耐ウェットスキッド性能が劣り、30重量%を超えると転動抵抗性能、耐アイススキッド性能が劣り、本発明の目的に照らして不適当である。

また、共重合体全体としての共役ジエン部の1,2結合含有量は20～50重量%、更に好ましくは25～50重量%である。この範囲から外れると、耐ウェットスキッド性能と転動抵抗性能のバランスが劣り、好ましくない。

更に、本発明における重要な構成要件をなしている点は、本発明によるブロック共重合体が、

特開昭63-112648 (4)

(A) Aブロックにおける芳香族ビニル化合物含有量が5重量%以下、共役ジエン部の1,2結合含有量が10重量%以上であり、

(B) Bブロックにおける芳香族ビニル含有量が25～50重量%、共役ジエン部の1,2結合含有量が10重量%以上であることが重要である。

(A) Aブロックにおいて芳香族ビニル化合物含有量が5重量%を超えると耐アイススキッド性能に劣り、好ましくは、Aブロックを共役ジエン単独重合体とすることが望ましい。

また、(B) Bブロックにおいて芳香族ビニル含有量が25重量%未満であると耐ウェットスキッド性能に劣り、50重量%を超えると耐アイススキッド性能に劣ることとなる。より好ましい範囲は、30～45重量%である。

一方、A、B両ブロックにおいて、各々の共役ジエン部の1,2結合含有量は10重量%以上である。10重量%未満とすることは工業的に困難であり、好ましい範囲は10～60重量%である。

(E) その高分子鎖の40重量%以上がジカルボン酸ジエステルによって変性された分枝状ブロック共重合体であることである。

この場合に、(E) ジカルボン酸ジエステルとしては、分子内に2個のエステル結合を有する化合物、例えばアジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジ-n-ブチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジ-n-ブチル、マレイン酸ジ-n-オクチルから選ばれるいずれか一種の化合物、もしくは二種以上の化合物の混合物が好ましく使用される。

従来より且く知られている分枝剤、例えば、四ハロゲン化硅素、四ハロゲン化錫等のハロゲン化合物、或いは複数個のビニル基を有する化合物等を使用した場合には、本発明が目的とするところの優れた耐アイススキッド性能、耐ウェットスキッド性能、転動抵抗性能のバランスを得ることは困難である。

また、(E) 変性された高分子鎖の割合は40重量

特開昭63-112648 (5)

%以上であることが好ましく、40重量%未満では配合物の混練等ロール加工性が劣り、また耐アイススクッド性能と耐ウェットスクッド性能のバランスも劣ることとなり、本発明の目的に照らして好ましくない。

また、この場合に変性された高分子類の割合は活性重合末端とジカルボン酸ジエステルとの量比で制御することができ、その含有量はゲル・パーミエーション・クロマトグラフ(GPC)によって測定された分子重量分布から求め得る。

即ち、変性された高分子類及び未変性の高分子類のそれぞれの平均分子量に相当するピークの高さの相対比を以て、それぞれの高分子類の重量比率を定義することができる。

本発明のブロック共重合体を製造する方法としては、例えばリビングアニオン重合法として知られる有機アルカリ金属化合物を開始剤とする方法が挙げられる。特に有機リチウム化合物を重合開始剤とし、エーテル或いは第三級アミンの如きルイス塩基性化合物をマイクロ構造、即

ち共役ジエン部の1,2結合含有量の制御剤として使用し、不活性化炭化水素化合物を重合溶媒として使用する方法が重合反応の安定性及び制御容易性の点から好ましい。

最初にAブロックもしくはBブロック部分を重合した後、重合温度を変更したり、あるいはマイクロ構造制御劑量を調節する等の操作を行ない、引き続き、もう一方のブロック部の重合を行なうことにより、本発明におけるブロック共重合体を得られる。

本発明におけるブロック共重合体を得るために用いられる芳香族ビニル化合物としてはスチレン、スチレンのベンゼン核置換誘導体、例えばm-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-第三級ブチルスチレン、或いはスチレンのビニル基置換誘導体、例えば、α-メチルスチレンなどが含まれるが工業的規模における実施の際の入手容易性の点からスチレン、p-メチルスチレンなどが好ましく選択され、更に好ましくはスチレンが選択される。

また、共役ジエン化合物としては1,3-ブタジエン、イソプレン、ビベリレン及び2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1-フェニル-1,3-ブタジエンの如き置換ブタジエン類、1,3-ペンタジエン及びその置換誘導体、もしくはこれらの混合物が用いられる。特に1,3-ブタジエン又はイソプレンを用いることが、工業的実施の際の単量体の入手容易性及び重合反応速度の大きさの点で好ましい。

本発明におけるブロック共重合体を製造する際には不活性な重合溶媒又は希釈剤としてベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンの如き芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタンの如き脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンの如き脂環式炭化水素などを用いることが重合反応の制御の点から望ましい。

これらは単独もしくは2種以上の混合物として使用することができる。これら希釈剤の使用量は全単量体1重量部に対し1~20重量部であ

ることが好ましい。これらの溶剤及び前記単量体類については本発明で用いられる開始剤及び活性末端を破壊する物質、例えば水、酸素、炭酸ガス、或種の硫黄化合物及びアセチレン類を予め充分除去する必要がある。

本発明におけるブロック共重合体を製造するのに好適な有機リチウム化合物は通常片末端もしくは両末端開始型アニオン重合開始剤として知られているものであり、具体的な例としてはエチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、アミルリチウム、トリノタレンジリチウム、テトラノタレンジリチウム、ヘキシルリチウム、シクロヘキシルリチウム、フェニルリチウム、トリルリチウム、ナフチルリチウム等の他に、縮合型又は非縮合型芳香環のリチウム錯体、リビング状態にあるオリゴブタジエンジリチウム、オリゴイソブレンジリチウム等の化合物を挙げるができる。

またこれらの有機リチウム化合物は1種又は2種以上混合して使用することができる。

特開昭63-112648 (6)

本発明におけるブロック共重合体を製造するために使用されるルイス塩基性化合物としては各種の化合物を使用し得るが、エーテル化合物及び第三級アミンが、工業的実施上の入手容易性の点で好ましい。エーテル化合物の例としてはテトラヒドロフラン、チトラヒドロピラン、1,4-ジオキサンの如き環状エーテル、ジエチルエーテル、ジブチルエーテルの如き脂肪族モノエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルの如き脂肪族ポリエーテル、ジフェニルエーテル、アニソールなどの芳香族エーテルが挙げられる。

また第三級アミン化合物の例としてはトリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン等の他に、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N'-ジメチルアニリン、ピリジン、キノリン等の化合物を挙げるこ

とができる。

ブロック共重合体の1,2結合含有量は、ルイス塩基性化合物と重合開始剤との添加量比の調節、並びに重合温度の調節によって制御することができる。ルイス塩基性化合物の量比の増大、及び重合温度の低下に従って、1,2結合含有量が増加する。

重合温度は、目標とするミクロ構造により変化し得るが、経済性及び副反応の有無等の点から0～150℃が好ましい。

また本発明において、好ましい変性高分子鎖の割合を得るためには、ブロック共重合体の製造時において使用する分岐剤の活性重合末端に対するモル比を制御すべきであり、通常は、活性重合末端1モルに対して0.1モル以上とすべきである。

本発明のブロック共重合体の100℃におけるムーニー粘度は、20～150が好ましく、20未満では転動抵抗性能が劣り、150を超えると加工性が劣るものとなる。

本発明によるゴム組成物は、上記ブロック共重合体を少なくとも20重量%含むゴム成分からなることが必要である。

ゴム成分中に上記ブロック共重合体が20重量%未満では、耐ウエットスキッド性能及び氷雪路面上での耐スキッド性能が悪化して好ましくない。特に好ましい含有量は40重量%以上、90重量%未満である。

なおゴム成分として、ブロック共重合体と混合されるポリマー種は、好ましくは天然ゴム、合成ポリイソプレンゴム、高シスブタジエンゴムであるが、更に乳化重合SBR（例えば、ステレン含量23.57wt%、ビニル含量18.7%のもの）も使用することができる。

これらのポリマーは80重量%未満の量で使用されることが好ましいが、特に好ましい範囲は10重量%以上、60重量%未満である。この範囲より多量に使用されると天然ゴム、合成ポリイソプレンゴム、高シスブタジエンゴムの場合には耐ウエットスキッド性能が低下し、又、乳化

重合SBRの場合には氷雪路面での耐アイススキッド性能が低下して、いずれも好ましくない。一方、これらポリマーは、10重量%以上使用することが組成物のタイヤ成型時に、粘着性を増し、デモールドスプリング等の不都合な現象を防止する点で好ましい。

本発明によるゴム組成物は、上記の如きブロック共重合体の使用によって得られた優れた耐ウエットスキッド性能と氷雪路面上での耐アイススキッド性能及び低転動抵抗性能を表現せしめ、且つ、従来タイヤ用組成物で得られていた耐破壊特性をも維持するために、プロセスオイルとして流動点が0℃以上、30℃未満である如きオイルがゴム成分100重量部に対して5重量部以上、25重量部未満配合されることが好ましい。

このようなオイルとしては、芳香族系の化合物の含量の多い、いわゆるアロマ系オイルが特に好ましく用いられる。流動点が30℃以上であるオイルを使用すると、氷雪路面上での耐アイ

特開昭63-112648 (7)

スキッド性能が悪化する上に組成物の粘度が上昇し、取扱い上操作性も悪化して好ましくない。

一方、流動点が0℃未満のオイルを使用すると、耐ウエットスキッド性能が悪化する上に、加硫組成物の破断強度や破断時の最大伸びが低下して好ましくない。

＜実施例＞

次に本発明をより明確にする為、実施例をあげて説明するが、本発明はこれにより何ら限定されるものでない。

ポリマーA～F（実施例）及びG～L（比較例）の合成

内容積20Lの攪拌機及びジャケット付きオートクレーブを窒素ガスで内部置換したのち、精製、乾燥したn-ヘキサン（もしくはシクロヘキサン）を10Kg、スチレン、ブタジエン、及びマイクロ構造調節剤としてのテトラヒドロフランを所定量仕込んだ。

次に、重合開始剤としてn-ブチルリチウム

をn-ヘキサン溶液として添加し、オートクレーブのジャケットに温水を循環し、所定の温度にて重合を開始し、第1表に示す如きブロック共重合体のAブロック部を合成した。

重合転化率が99%以上に達した後、さらにスチレン、ブタジエン、及びマイクロ構造調節剤を所定量仕込み、所定の温度にて重合を継続し、第1表に示す如きブロック共重合体のBブロック部を合成した。

その後、第1表に示すように所定量の分岐剤を添加し、30分間反応させた。

いずれのポリマーも最終的には、重合体100重量部に対して、1.0重量部の2,5-ジターシャリーブチル-p-クレゾール（住友化学製、スマライザー[®]BHT）を添加したのち熱水中に投入して、溶媒を留去し、析出したポリマーを減圧下に乾燥した。得られた重合体についての諸物性の測定結果を第1表に示す。尚、測定条件は以下に示す通りである。

(1) スチレン含量、および共役ジエン部の1.2

は次の通りであり、性能評価結果を第3表に示す。

(1) 転動抵抗指数

東洋ボールドウィン社製動的固体粘弾性測定器を用い加圧シートを初期伸長0.6%、両端巾0.1%、周波数11Hzにおいて、温度60℃における損失正接(tan δ)の値を求めた。

第3表には、比較例1を基準として相対値で示す。数値の小さい程、転動抵抗性能は優れている。

(2) 耐ウエットスキッド指数

厚さ6.5mmの加硫ゴムシートについて、スチレンレイ社製ポータブルスキッドレジスタンススターを用いて測定した。接触路面として温度20℃の水を填塞したアスファルト面を選定した。

第3表には、比較例1を基準として相対値で示す。数値の大きい程、耐ウエットスキッド性能は優れている。

(3) 耐アイススキッド指数

温度-20℃における加硫物の硬度を測定した。

結合含有量

日本分光社製紫外分光光度計を用いて、特許吸収の強度比より算出した。

(2) 分岐ポリマー含有率

東洋曹達(株)HLC-802URを使用、分岐カラムとして 10^3 、 10^4 、 10^5 、 10^6 のカラムを選択し、屈折計を検出器として用いた。展開溶媒としてテトラヒドロフラン（THF）を用いて40℃で重合体の分子量分布を測定した。分岐ポリマーと非分岐ポリマーのそれぞれの平均分子量に相当するピークの高さの相対比を以って、それぞれの高分子鎖の重量比率とした。

実施例1～8および比較例1～7

第2表および第3表に示した配合処方に従って、BR型パンバリーミキサーにて混練し、160℃にて加硫した。

得られた加硫物を用いて転動抵抗、耐ウエットスキッド性能、氷雪路面上での耐アイススキッド性能の評価を行なった。これらの評価方法

特開昭63-112648 (8)

第3表には、比較例1を基準として相対値で示す。数値の小さい程、耐アイスキャンド性能は優れている。

(4) ロール加工性

6°ロールを50℃の温度に調節し、ロール間隙を0.7 mm, 1.0 mm, 1.5 mm, 2.0 mmと変化させて、重合体又は重合体の混合物を巻付けて、その状態を観察して以下のように評点をつけた。

評点	ロール上のポリマーの状態
5	巻付状態が極めて良好であり、シートの肌も滑らかであり、シートに粘りがある。
4	巻付状態は良好であるが、耳切れを生じる。或いは、初期の「かみ込み」がやや悪い。
3	巻付いたゴムシートに粘りが欠ける。又は、バンクの「かみ込み」がやや悪い。
2	バギングやシート切れを起こす。
1	初期の「かみ込み」が悪い。シートにならず、ロールに巻付かない。

第1表

	溶媒 (kg)	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
		実施例	同左	同左	同左	同左	同左	比較例	同左	同左	同左	同左	同左
直合	ブタジエン (kg)	1.44	0.98	1.3	1.5	1.3	1.0	0.9	0.98	1.1	1.0	1.0	0.97
	スチレン (kg)	0.06	0.02	0	0	0	0	0.1	0.04	0	0	0	0.03
	ミクロン (kg)	THF ⁽¹⁾	THF	THF	THF	THF	THF	THF	THF	THF	THF	THF	THF
	分枝剤 (g)	9.7	9.0	16.5	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5	75.0	3.5	18.5	20.5
	n-BuLi (mmol)	10.0	11.5	9.8	10.8	12.7	13.0	9.4	10.0	12.0	9.5	11.8	9.5
分枝	ブタジエン (kg)	0.32	0.69	0.41	0.26	0.38	0.73	0.55	0.8	0.42	0.65	0.6	0.65
	スチレン (kg)	0.18	0.31	0.29	0.24	0.32	0.27	0.45	0.2	0.48	0.35	0.4	0.35
	ミクロン (kg)	EGDBE ⁽⁵⁾	EGDBE	EGDBE	EGDBE	EGDBE	EGDBE	EGDBE	EGDBE	EGDBE	EGDBE	EGDBE	EGDBE
	分枝剤 (g)	1.8	1.3	1.5	3.0	2.6	2.8	2.8	1.0	4.6	1.5	2.0	3.0
	重合温度 (℃)	70℃	60℃	55℃	60℃	55℃	50℃	45℃	60℃	75℃	50℃	50℃	50℃
作	分枝剤の種類	DMA ⁽⁴⁾	DMA ⁽⁴⁾	DEAP ⁽⁷⁾	DEAP	DMA ⁽⁴⁾	DEAP	DMA ⁽⁴⁾	DEAP	DMA ⁽⁴⁾	DMA ⁽⁴⁾	SnCl ₄	SiCl ₄
	分枝剤の量 (mmol)	1.9	2.7	2.0	2.3	2.9	3.2	1.7	2.5	2.0	0.8	2.8	1.6
ポリマー	A スチレン含量 (%)	4	2	0	0	0	0	10	4	0	0	0	3
	ブロック 1,2 含量 (%)	27	30	36	36	38	20	36	20	50	20	40	40
	B スチレン含量 (%)	35	31	41	48	45	27	45	20	53	35	40	35
	ブロック 1,2 含量 (%)	55	36	35	45	41	40	45	30	52	50	40	56
	A/B 比率	75/25	50/50	65/35	75/25	65/35	50/50	50/50	50/50	55/45	50/50	50/50	50/50
調製	共重合体全体 1,2 含量 (%)	12	17	14	12	16	14	28	12	25	18	20	19
	分枝ポリマー含有率 (%)	34	33	36	38	39	30	41	25	51	35	40	48
	分枝ポリマー含有率 (%)	48	65	56	62	70	75	50	56	48	20	51	53
	M.L. 100, 100℃	71	72	75	74	70	69	78	75	60	70	58	69

(1) THF : テトラヒドロフラン

(2) n-BuLi : ノルマルブチリチウム

(3) ジブタイン : ジエチレンジクロールジノルマルエーテル

(4) EGDBE : エチレンジクロールジエチルエーテル

(5) EGDBE : エチレンジクロールジブチルエーテル

(6) DMA⁽⁴⁾ : アジピン酸ジメチル

(7) DEAP : アジピン酸ジエチル

特開昭63-112648 (9)

第2表

ポリマー	100部
アロマ油	20部
ステアリン酸	2部
イオウ	1.6部
カーボンブラック	60部
亜鉛華	5部
加硫促進剤 ⁽¹⁾	2部

注(1) N-シクロヘキシル-2-ベンゾチ
アジルスルフェンアミド

第3表

	実 施 例								比 較 例						
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7
ブロック共重合体の種類	A	B	C	D	E	F	A	B	—	G	H	I	J	K	L
・ 量(重量部)	100	100	100	100	100	100	80	80	—	100	100	100	100	100	100
乳化重合SBR ⁽¹⁾ (重量部)	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—
天然ゴム ⁽²⁾ (重量部)	—	—	—	—	—	—	20	20	—	—	—	—	—	—	—
転動抵抗指数	86	87	87	86	88	86	85	86	100	94	89	95	90	93	91
耐クマースキッド指数	99	101	100	99	102	100	98	99	100	104	90	105	102	103	104
耐アイススキッド指数	96	96	95	96	97	94	95	95	100	106	93	107	99	104	105
ロール加工性	4	5	4	4	5	5	5	5	5	3	4	4	2	4	4

(1) 住友化学 (2) 住友SBR® #1500

(2) RSS #3

特開昭63-112648 (10)

第3表に示された通り、本発明の組成物である実施例1〜8の組成物は転動抵抗指数が低く、耐ウェットスキッド性能と耐アイススキッド性能のバランスが優れており、且つ、ロール加工性にも優れるという特徴を示している。

これに対して、例えばAブロック部におけるステレン含量が本発明の範囲と異なる比較例2の組成物は、耐アイススキッド性能に劣り、またBブロック部におけるステレン含量が本発明の範囲から外れる比較例3、比較例4の組成物は各々耐ウェットグリップ性能、耐アイススキッド性能に劣るため、本発明の目的に照らして好ましくない。

また、分岐ポリマー含有率が低い比較例5の組成物は、本発明の目的とする特性の総合的なバランスはやや良好ではあるものの未だ水準としては未達であり、且つ、ロール加工性に劣る。

さらに、分岐剤として本発明とは異なる四塩化鉛、四塩化錫を用いた比較例6、比較例7の組成物は耐アイススキッド性能に劣り、好ま

しくない。

＜発明の効果＞

以上説明したように、本発明によれば、従来技術に比べて、耐ウェットスキッド性能、転動抵抗性能及び耐アイススキッド性能が総合的に改善された、低燃費タイヤトレッド用のゴム組成物を提供することができる。